

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/067887 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/34 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01) B01D 46/42 (2006.01)  
B01J 23/78 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/013987

(22) 国際出願日:

2005年7月25日 (25.07.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-372622

2004年12月24日 (24.12.2004) JP

特願2005-180162 2005年6月21日 (21.06.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 同和  
鉱業株式会社 (DOWA MINING CO., LTD.) [JP/JP];

〒100-8282 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 久  
(SUDA,Hisashi) [JP/JP]; 〒100-8282 東京都千代田区  
丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内 Tokyo  
(JP). 矢野 拓哉 (YANO,Takuya) [JP/JP]; 〒100-8282 東  
京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株  
式会社内 Tokyo (JP).

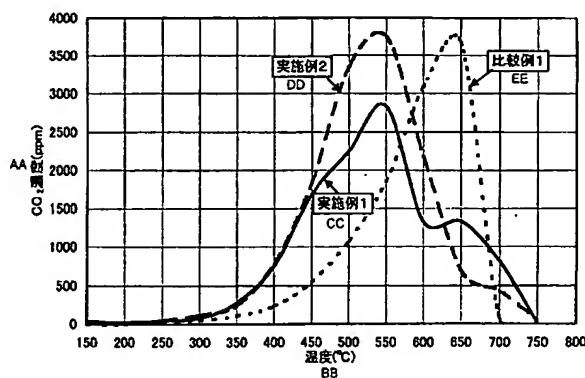
(74) 代理人: 和田 憲治 (WADA,Kenji); 〒162-0065 東京都  
新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷  
601号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

/続葉有/

(54) Title: PM COMBUSTION CATALYST AND FILTER

(54) 発明の名称: PM燃焼触媒およびフィルター



AA... CO<sub>2</sub> LEVEL (ppm)  
BB... TEMP. (°C)  
CC... EXAMPLE 1  
DD... EXAMPLE 2  
EE... COMP.EX. 1

(57) Abstract: A catalyst suitable for use in particulate filters (DPF) capable of trapping particulate matter (PM) contained in diesel engine exhaust gas, in particular, a combustion catalyst for particulate matter contained in diesel engine exhaust gas which comprises a perovskite composite oxide having an NO adsorption region in the range of 200° to 450°C. This combustion catalyst enables low-temperature combustion of PM, and due to use of no precious metal, is inexpensive, and due to no evaporation of constituent materials at exhaust gas temperature, excels in durability. The above perovskite composite oxide has the structural formula RTO<sub>3</sub>, substantially not containing Na, wherein R is at least one member selected from the group consisting of La, Sr, Ba, Ca and Li while T is at least one member selected from the group consisting of Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Zr, Mo, Mg, Al and Si.

(57) 要約: ディーゼルエンジン排ガス中の粒子状物質(PM)をトラップするパーティキュレートフィルター(DPF)に適した触媒であって、200~450°Cの範囲にNO吸着領域を有するペロブスカイト型複合酸化物を用いたディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒である。このものは、PMの低温燃焼をもたらし、貴金属を使用しないため安価で、且つ排ガス温度で構成物質が

/続葉有/

A1

WO 2006/067887



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## PM燃焼触媒およびフィルター

## 技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン排ガスに含まれる粒子状物質（PM）を燃焼させるための触媒、およびそれを用いたディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルターに関する。

## 従来技術

ディーゼルエンジンの排ガスに関しては、特に窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）と粒子状物質（PM）が問題となっている。このうち粒子状物質はカーボンを主体とする微粒子であり、その除去方法として排気ガス流路にパーティキュレートフィルター（DPF）を設置して粒子状物質をトラップする方法が一般化されつつある。トラップされた粒子状物質は間欠的または連続的に燃焼され、当該パーティキュレートフィルターは再生される。

このフィルター再生処理には、電気ヒーターやバーナー等を用いて粒子状物質を燃焼させる方法や、パーティキュレートフィルターに触媒を担持し、その触媒作用により粒子状物質の燃焼開始温度を低下させ、排ガス温度にて連続的に燃焼させる方法などがある。前者は外部からエネルギーを加える必要があり、またシステムが複雑化することから、後者の触媒方式が望ましいとされている。

この触媒方式として、特許文献1および2や、非特許文献1および2には触媒金属としてPtを担持したものが開示されている。しかし、貴金属を使用することによるコストアップは解決すべき重要課題となっている。

特許文献3にはペロブスカイト型複合酸化物をDPFに使用することが記載され、これを使用することによって、カーボンブラックの酸化開始温度が低減されることが示されている。

非特許文献3にはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、PbO、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、AgVO<sub>3</sub>やそれらの共晶物などの溶融移動型の触媒を使用したものが提案されている。これら

は排ガス温度で溶融し、ハニカム基体表面を移動して粒子状物質と接触し、これを酸化・燃焼するものである。よって、低融点で移動性が高いものほど低温で粒子状物質を燃焼させる作用が大きく、当該触媒として優れていると言える。しかし、上記のような低融点の物質は揮発性が大きいために耐久性が低いという問題を有している。このため、未だ実用化には至っていない。

非特許文献4にはK（カリウム）を含んだペロブスカイト型複合酸化物の使用が提案されている。しかし、Kはペロブスカイト型複合酸化物の構造中に完全に含有させることが難しく、構造中に入りきれなかったKは酸化物または水酸化物の形態で存在するため、排ガス中の水分に容易に溶け出して揮散し、やはり耐久性に問題が残る。

特許文献1：特開平11-253757号公報

特許文献2：特開2003-222014号公報

特許文献3：特公平06-29542号公報

非特許文献1：エアロゾル研究（2003）、18巻3号、P185～194

非特許文献2：自動車技術会学術講演会前刷集（2002）、22巻02号、P5～8

非特許文献3：金属V o 1. 74（2004）、No. 5、P449～453

非特許文献4：日本セラミックス協会学術論文誌（2003）、111巻129号、P852～856

### 発明が解決しようとする課題

本発明は、ディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質（PM）を低温で燃焼させることのできる高活性かつ高耐久性を有する触媒であって、貴金属を含まないために安価であることに加えて、排ガス温度で構成物質が揮散しないために耐久性に優れた触媒、およびそれを用いたディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルター（DPF）を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

上記目的は、少なくとも200～450℃の範囲の一部または全部にNO吸着領

域を有するペロブスカイト型複合酸化物を用いたディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒によって達成される。このペロブスカイト型複合酸化物は、構造式  $R_2TO_6$  において、R が希土類元素、Na を除くアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる 1 種以上で構成され、T が遷移金属元素、Mg、Al および Si からなる群から選ばれる 1 種以上で構成されるものが採用できる。特に、R が La、Sr、Ba、Ca および Li からなる群から選ばれる 1 種以上で構成され、T が Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、Mg、Al および Si からなる群から選ばれる 1 種以上で構成されるものが好適な対象となる。なお、Y は希土類元素として扱う。

この触媒は、NO 含有排ガス雰囲気において、ディーゼルエンジン排ガス中のカーボンを主体とする粒子状物質を 450°C 以下の温度で燃焼開始させるものである。また本発明では、これらの触媒を担持したディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルターが提供される。

本発明で規定するペロブスカイト型複合酸化物を用いたディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質 (PM) 燃焼触媒は、ディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルター (DPF) 中に蓄積した粒子状物質を低温で燃焼させることができるために、大気中への粒子状物質の排出量が低減されるとともに、フィルター中を通す排ガス温度を従来より低下させることができになり、各種排ガス系部材に対する負荷が軽減される。また、貴金属を含有させなくても活性の高い触媒作用が発揮されるため、パーティキュレートフィルターの材料コストが低減される。更に、本発明の触媒は排ガス温度域で揮散する物質を含まないので、耐久性にも優れる。したがって本発明は、DPF システムにおける耐久性向上およびトータルコストの大幅削減をもたらすものである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で使用したペロブスカイト型複合酸化物の X 線回折パターンを示す図である。

図 2 は、実施例 1 のペロブスカイト型複合酸化物触媒で構成される粒状試料に模擬ディーゼルエンジン排ガスを通した場合の、昇温過程における出側ガス中の N

O濃度およびCO<sub>2</sub>濃度の変化を示したグラフである。

図3は、実施例1、2および比較例1で得た触媒を担持させたハニカム状フィルター試料に模擬ディーゼルエンジン排ガスを通した場合の、昇温過程における出側ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の変化を示したグラフである。

図4は、実施例2,3および比較例1で得た触媒を担持させたハニカム状フィルター試料に模擬ディーゼルエンジン排ガスを通した場合の、昇温過程における出側ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の変化を示したグラフである。

#### 発明の好ましい態様

従来、触媒方式のパーティキュレートフィルターでは、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるNO（一酸化窒素）をPt等の触媒金属表面で酸化させてNO<sub>2</sub>（二酸化窒素）に変え、そのNO<sub>2</sub>によってカーボンを主体とする粒子状物質を酸化（すなわち燃焼）させることにより当該フィルターを再生していた。

これに対し本発明では、Pt等の触媒金属の代わりに、450℃以下（例えば200～450℃）の温度範囲にNO吸着領域を有するペロブスカイト型複合酸化物を用いる。発明者らの研究によれば、このタイプのペロブスカイト型複合酸化物は、概ね300～450℃において、カーボン微粒子をCO<sub>2</sub>に酸化させる（すなわち燃焼させる）反応とNOの再放出とを、同時に起こす性質を有することが明らかになった。ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるカーボン主体の粒子状物質（PM）は、通常、燃焼温度は500℃以上であることから、本発明で使用するペロブスカイト型複合酸化物はPMを低温で燃焼させるための触媒作用を有するものである。

このペロブスカイト型複合酸化物は、一般式RTO<sub>3</sub>で表すことができる。ここで、Rは希土類元素（Yも希土類元素として扱う）、Naを除くアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素のうちの1種以上で構成される。ただし、少なくともアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の1種以上を含むことが望ましい。このようなものにおいて前記の触媒作用が特に顕著に發揮される。Tは遷移金属元素にMg、AlまたはSiを加えたうちの1種以上で構成される。Rを構成する希土

類元素としては特に限定されないが、Y、La、Ce、Nd、Sm、Pr等で、好ましくはLaであることができる。Tを構成する遷移金属元素としては特に限定されないが、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Pt、Au等で、好ましくはTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Moあることができる。Rを構成する希土類元素以外の元素として、希土類元素の一部を置換する形で含有されるNaを除くアルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素が挙げられる。例えば、Li、K、Ca、Sr、Ba等が挙げられるが、好ましくはLi、Sr、Baである。顕著な触媒作用を発揮させる上で、Rは希土類元素だけで構成するよりも、少なくともLi、Ca、Sr、Baの1種以上を含有することが好ましい。

特許文献3では複合酸化物の沈殿を得るためにNa系の沈殿化剤の使用が提示されているが、本発明者らの研究によれば、PMを低温で燃焼させるための触媒作用を発揮させるには、ペロブスカイト型複合酸化物中のNa量はできるだけ少ないこと、具体的にはNaの存在が0.7質量%以下、より好ましくは含まないことが必要であることがわかった。Na系の成分は、原料系から混入すると除去することは一般に困難である。Na系の成分が不純物として介在する場合には、後記の実施例に示すように燃焼開始温度が高くなる傾向がみられることがわかった。

以上のような組成のペロブスカイト型複合酸化物において、200～450℃の温度範囲にNO吸着領域を有し、300～450℃において、カーボン微粒子をCO<sub>2</sub>に酸化させる（すなわち燃焼させる）反応とNOの再放出とを同時に起こす性質を有するものが実現できる。このペロブスカイト型複合酸化物の粉末を、従来のPt触媒等に替えて、ハニカム体を構成するコーディエライトやSiCなどの基体に担持させると、ディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質（PM）を低温で燃焼させることのできる高活性かつ高耐久性を有するディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルター（DPF）が得られる。

本発明で使用するペロブスカイト型複合酸化物は、例えば、通常の共沈法、有機錯体法、アルコキシド法、非晶質前駆体を用いた製法などによって製造することができる。以下、各製法について説明する。

#### [共沈法]



共沈法では、例えば、前述の各元素の塩を $\text{RTO}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物を生成するにふさわしい化学量論比で含む原料塩水溶液を調整し、この水溶液と中和剤を混合して共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。各元素の塩としては特に限定されないが、例えば硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物などの無機塩、酢酸塩、シウ酸塩などの有機酸塩などが使用できる。中でも酢酸塩、硝酸塩が好適に使用できる。原料塩水溶液は、上記の各元素の塩を目的の化学量論比となるように水に加えて、攪拌することにより調製することができる。

そして、この原料塩水溶液と中和剤を混合し、共沈させる。中和剤としては特に限定されないが、例えばアンモニア、苛性カリなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基が使用できる。また中和剤は、その中和剤を加えた後に生成されるスラリーのpHが6～14となるように混合する。このように混合することにより、結晶性のよい各元素の水酸化物の共沈物を得ることができる。この際にNaを含む塩基を使用すると、生成物にNaが混入してしまうため好ましくない。

得られた共沈物は必要に応じて水洗され、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば600～1200℃、好ましくは800～1000℃で熱処理することにより、目的とするペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。この際、熱処理時の雰囲気はペロブスカイト型複合酸化物を生成する範囲であれば特に制限されず、例えば空気中、窒素中、アルゴン中、水素中およびそれらに水蒸気を組合せた雰囲気、好ましくは空気中、窒素中およびそれらに水蒸気を組合せた雰囲気が使用できる。

#### [有機錯体法]

有機錯体法では、例えばクエン酸、リンゴ酸などの有機錯体を形成する塩と、前述の各元素の塩とを目的の化学量論比となるように水に加えて、攪拌することにより調製することができる。

この原料水溶液を乾固させ、前述の各元素の有機錯体を形成させた後、仮焼成・熱処理することによりペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

各元素の塩としては、共沈法の場合と同様の塩が使用でき、また原料塩水溶液は各元素の原料塩を目的の化学量論比に混合して水に溶解した後、有機錯体を形成する塩の水溶液と混合することにより、調製することができる。なお、有機錯体を形

成する塩の配合比率は得られるペロブスカイト型複合酸化物 1 モルに対して 1. 2 ~ 3 モル程度であることが好ましい。

その後、この原料溶液を乾固させて、前述の有機錯体を得る。乾固は有機錯体が分解しない温度であれば特に限定されず、例えば室温~150℃程度、好ましくは室温~110℃で、速やかに水分を除去する。これにより前述の有機錯体が得られる。

得られた有機錯体は仮焼成後に熱処理される。仮焼成は、例えば真空または不活性ガス雰囲気下において 250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば 600~1000℃、好ましくは 600~950℃で熱処理することにより、目的とするペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。この際、熱処理時の雰囲気はペロブスカイト型複合酸化物を生成する範囲であれば特に制限されず、例えば空气中、窒素中、アルゴン中、水素中およびそれらに水蒸気を組合わせた雰囲気、好ましくは空气中、窒素中およびそれらに水蒸気を組合わせた雰囲気が使用できる。

#### [アルコキシド法]

アルコキシド法では、例えば各元素のアルコキシドを目的の化学量論比で含むアルコキシド原料溶液を調整し、この原料溶液に水を反応させて加水分解することにより、沈殿物を得る。この沈殿物を乾燥、熱処理することにより目的のペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。

各元素のアルコキシドとしては各元素が均一に混合される限り特に制限されないが、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシから形成されるアルコラートが使用できる。これらのアルコキシドを目的の化学量論比になるように有機溶媒に溶解し、攪拌混合することによりアルコキシド原料溶液が得られる。有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば特に制限されないが、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどが使用できる。

そして、この原料溶液に水を加えて加水分解により沈殿物を生成させる。得られた沈殿物は必要に応じて水洗され、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば 500~1000℃、好ましくは 500~850℃で熱処理することにより、目的とするペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。この際、熱処理時の雰囲気はペロブスカイト型複合酸化物を生成する範囲であれば特に制限

されず、例えば空气中、窒素中、アルゴン中、水素中およびそれらに水蒸気を組合させた雰囲気、好ましくは空气中、窒素中およびそれらに水蒸気を組合させた雰囲気が使用できる。

#### [非晶質前駆体を用いた製法]

非晶質前駆体を用いた製法では、本発明者らによる特願2004-61882号（これに対応する米国特許出願 Serial No. 10/803,963 および欧州特許出願第04007386.8）および特願2004-61901号（これに対応する米国特許出願 Serial No. 10/809,709 および欧州特許出願第04007387.6）に開示した通り、RTO<sub>3</sub>構造のペロブスカイト型複合酸化物を生成するにふさわしい化学量論比で前述の各元素を含む粉状の非晶質からなる前駆体物質を、低温で熱処理することによって得ることができる。

このような非晶質の前駆体は、前述の各元素の塩をRTO<sub>3</sub>構造のペロブスカイト型複合酸化物を生成するにふさわしい化学量論比で含む原料塩水溶液を調整し、それと炭酸アルカリまたはアンモニウムイオンを含む炭酸塩などの沈殿剤とを、反応温度60℃以下、pH6以上で反応させて沈殿生成物を作り、その濾過物を乾燥させて得ることができる。

より具体的には、まず、Rの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性鉱酸塩と、Tの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性鉱酸塩を、R元素とT元素のモル比がほぼ1:1となるように溶解させた水溶液を用意する。R元素とT元素のモル比は、理想的にはほぼ1:1とするのがよいが、必ずしも1:1でなくてもペロブスカイト型複合酸化物を形成できることもある。したがって、R元素とT元素のモル比は1:1から多少ずれても、ペロブスカイト型複合酸化物が形成できるような値であればよい。なお、R元素は2成分以上であってもよく、T元素も2成分以上であってよい。その場合には、Rを構成する元素の総モル数とTを構成する元素の総モル数の比がほぼ1:1となるように各成分を溶解させるとよい。

沈殿を生成させる液中のRおよびTのイオン濃度は、用いる塩類の溶解度によって上限が決まるが、RまたはTの結晶性化合物が析出しない状態が望ましく、通常は、RとTの合計イオン濃度が0.01~0.60mol/L程度の範囲であるのが望ましい。

この液から非晶質の沈殿を得るには、炭酸アルカリまたはアンモニウムイオンを含む炭酸塩からなる沈殿剤を用いるのがよく、このような沈殿剤としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等を使用することができ、必要に応じてアンモニア水等の塩基を加えることも可能である。また、アンモニア水等を用いて沈殿を形成した後、炭酸ガスを吹き込むことによっても本発明に使用するペロブスカイト型複合酸化物の前駆体物質に適した非晶質を得ることができる。非晶質の沈殿を得る際、液の pH を 6 ~ 11 の範囲に制御するのがよい。pH が 6 未満の領域では、R を構成する希土類元素類が沈殿を形成しない場合があるので不適切である。他方、pH が 11 を超える領域では、沈殿剤単独の場合には生成する沈殿の非晶質化が十分に進行せずに、水酸化物などの結晶性の沈殿を形成する場合がある。また、反応温度は 60°C 以下にするのがよい。60°C を超える温度で反応を開始した場合、R あるいは T の結晶性の化合物粒子が生成する場合があり、前駆体物質の非晶質化を妨げるので好ましくない。沈殿剤にナトリウムを含むものを使用すると、燃焼開始温度が高くなることがわかった。これは、前駆体にナトリウムが混入すると、いくら洗浄を十分に行っても、数百 ppm 程度は残存してしまうことに起因して燃焼開始温度等の特性に悪影響を及ぼすものと考えられる。

得られた非晶質前駆体は必要に応じて水洗され、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば 500 ~ 1000°C、好ましくは 500 ~ 800°C で熱処理することにより、目的とするペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。この際、熱処理時の雰囲気はペロブスカイト型複合酸化物を生成する範囲であれば特に制限されず、例えば空気中、窒素中、アルゴン中、水素中およびそれらに水蒸気を組合わせた雰囲気、好ましくは空気中、窒素中およびそれらに水蒸気を組合わせた雰囲気が使用できる。

### 実施例

#### 〔実施例1〕

硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸マンガンを、ランタン元素とストロンチウム元素とマンガン元素のモル比が 0.8 : 0.2 : 1.0 となるように混合した。この混合物を、ランタン元素とストロンチウム元素とマンガン元素の液中モル濃度の合計

が0.2 mol/Lとなるように水に添加して原料溶液を得た。この溶液を攪拌しながら溶液の温度を25°Cに調整し、温度が25°Cに到達した段階で、沈殿剤として炭酸アンモニウムとアンモニア水の混合溶液を添加しながらpH=9に調整した。その後、反応温度を25°Cに保ちながら攪拌を6時間継続することにより、沈殿の生成を十分進行させた。得られた沈殿を濾過して回収した後、水洗し、110°Cで乾燥した。得られた粉末を前駆体粉と言う。

次に、この前駆体粉を大気雰囲気下で600°Cで熱処理して焼成した。得られた焼成体のX線回折パターンを図1に示す。図1のX線回折図とJCPDSカードチャートとの比較から、この焼成体は  $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$  のペロブスカイト型複合酸化物相を有する物質であることが確認された。

#### [実施例2]

硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム、硝酸鉄を原料として用い、ランタン元素とストロンチウム元素と鉄元素のモル比が 0.8:0.2:1.0となるように混合した以外は、実施例1を繰り返した。

X線回折による結晶解析の結果、得られた焼成体は  $(La_{0.8}Sr_{0.2})FeO_3$  のペロブスカイト型複合酸化物単相であることが確認された。また原子吸光分析法による組成分析結果によれば、Naは1ppm未満(測定限界未満)の値を示した。

#### [実施例3]

実施例2で得られたペロブスカイト型複合酸化物の一部をサンプリングし、それを800°Cで24時間の熱処理を行った。熱処理は大気雰囲気下で行なった。

#### [比較例1]

市販のSiO<sub>2</sub>(和光純薬製Wakogel C-100)に、[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>(OH)<sup>-</sup>水溶液を用いてPtを含浸させた後、120°Cで12時間通風乾燥を行った。得られた含浸物を4%H<sub>2</sub>(残部N<sub>2</sub>)中、400°Cで4時間還元処理後、更に空気中500°Cで2時間酸化処理を行い、Pt含有SiO<sub>2</sub>を得た。このときSiO<sub>2</sub>中におけるPtの含有量は1質量%であった。

#### [比較例2]

沈殿剤として水酸化ナトリウムを使用した以外は実施例2を繰り返した。得られたペロブスカイト型複合酸化物粒子粉末は、原子吸光分析法による組成分析の結果、

Naの含有量が0.77%であった。

#### [粒状試料によるPM燃焼温度の評価]

環境保全研究成果集(1999)、1、P 37-1~37-13に記載の方法に従い、以下のようにしてPM燃焼温度の評価を行った。

実施例1、比較例1で得られた各粉体を、それぞれ金型プレスにより  $500\text{kg/cm}^2$  で圧縮成形後、粉碎して、粒径0.25~0.50mmの粒状試料を作製した。この粒状試料に、模擬PMとして市販のカーボンブラックを1質量%となるように添加し、ガラス瓶中で振ることによりこれらを混合した。この混合方法を用いるとカーボンと触媒試料との接触状態が、実際のフィルター上にPMが捕集された場合に近い「緩やかな接触状態(loose Contact)」となる。

カーボンブラックを混合した上記粒状試料を流通式固定床に充填した状態にし、これに表1に示す模擬ディーゼルエンジン排ガスを一定流量で接触させ、流通式固定床を通ったガス中の $\text{CO}_2$ 濃度およびNO濃度を連続的に測定できるようにした。そして、模擬ディーゼル車排ガスを流し始めたのち、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から $80^\circ\text{C}$ まで昇温しながら、流通式固定床を通ったガス中の $\text{CO}_2$ 濃度およびNO濃度をモニターした。

$\text{CO}_2$ 濃度およびNO濃度の測定はNICOLET製 Nexus470型FT-IRを用いて行った。

図2に、実施例1の場合の $\text{CO}_2$ 濃度およびNO濃度の変化を例示する。図2から判るように、下流でのNO濃度は $200\sim 250^\circ\text{C}$ の間で急激に低下し、約 $250\sim 350^\circ\text{C}$ にかけて200ppm以下の値を示す。これは、気流中に導入されたNOが $200\sim 250^\circ\text{C}$ の間でペロブスカイト型複合酸化物に吸着され始めたことを意味する。その後、 $350^\circ\text{C}$ 付近から $\text{CO}_2$ 濃度が急激に増加するのに伴い、NO濃度は再び増大する。そして、 $400^\circ\text{C}$ 付近からNO濃度は流入濃度500ppmにほぼ等しい量を示すようになる。 $350^\circ\text{C}$ 付近からのNO濃度の上昇は、ペロブスカイト型複合酸化物存在下でのカーボンブラック(模擬PM)の燃焼に伴う $\text{CO}_2$ 濃度の上昇と同じタイミングであることから、ペロブスカイト型複合酸化物に吸着されたNOがカーボンブラックの燃焼に作用していることは明らかである。すなわち、ペロブスカイト型複合酸化物に吸着されたNOが離

脱する際に、何らかの強い酸化活性を有する物質(例えば活性酸素)を放出し、カーボンブラックの燃焼(酸化)を引き起こしていると考えられる。ここで用いたカーボンブラックの燃焼開始温度は560°C前後であることから、ペロブスカイト型複合酸化物は触媒として模擬PMの低温燃焼を引き起こしたことがわかる。

流通式固定床を通ったガスの測定で求まるCO<sub>2</sub>の発生量が、CO<sub>2</sub>の総発生量に対して10%となる温度を、燃焼開始温度T<sub>10</sub>として求めた。結果を表2に示す。

表1

NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
500ppm	10%	7%	残部

表2

	組成	燃焼開始温度(T <sub>10</sub> )
実施例1	(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> )MnO <sub>3</sub>	394°C
比較例1	Pt/SiO <sub>2</sub>	430°C

表2から判るように、実施例1のペロブスカイト型複合酸化物触媒は、貴金属を全く含まないにもかかわらず、比較例1のPt含有SiO<sub>2</sub>触媒よりもPMの燃焼温度が低く、高い活性を示した。またこのペロブスカイト型複合酸化物にはK(カリウム)のような水溶性成分も含まれないため、高い耐久性も期待される。

このように200~450°Cの温度範囲においてNOを吸着するペロブスカイト型複合酸化物を触媒として使用することにより、PMを低温で燃焼させることができ、これによりPMの排出量を低減することができる。このPMの低温燃焼がどのようなメカニズムで生じているのか、現時点では明確ではないが、以下のようなことが推察される。

[1] 排ガス中のNOが、ペロブスカイト型複合酸化物のもつ触媒作用によって雰囲気中のO<sub>2</sub>で酸化され、NO<sub>2</sub>または硝酸イオンの形でペロブスカイト型複合酸化物に吸着する。

[2] これらが再び脱離する際に酸化力の強い窒素酸化物または活性酸素が生じる。

[3] 生じた窒素酸化物または活性酸素によりPMが低温で燃焼し、NOとCO<sub>2</sub>が生

じる。

[ハニカム状フィルター試料によるPM燃焼温度の評価]

実施例1、実施例2、比較例1で得られた各粉体を、それぞれDPFとして使用されている200cpsiコーチェライト製ハニカム構造体にウォッシュコーティングした。コーティング量はハニカム構造体100質量部に対し粉体10質量部となるようにした。その後、模擬PMとして市販のカーボンブラックを均一に付着させた。カーボンブラックの付着量はハニカム構造体100質量部に対しカーボンブラック2質量部とした。

このようにして得られたハニカム状フィルター試料を流通式固定床に設置し、これに表3に示す模擬ディーゼルエンジン排ガスを一定流量で接触させ、流通式固定床を通ったガス中のCO<sub>2</sub>濃度を連続的に測定できるようにした。表3中の「SV」は次式で表される空間速度である。SV=ガス総流量(リットル/分)/触媒体積(cc)。そして、模擬ディーゼル車排ガスを流し始めたのち、昇温速度10°C/分で室温から750°Cまで昇温しながら、流通式固定床を通ったガス中のCO<sub>2</sub>濃度をモニターした。

CO<sub>2</sub>濃度測定は島津製作所製FID-メタナイザーを用いた。

図3に、実施例1、2および比較例1のCO<sub>2</sub>濃度変化を示す。図3から判るように、実施例1および2はカーボンブラック(模擬PM)の燃焼に伴うCO<sub>2</sub>濃度上昇が約300°Cという低温から起こっている。すなわち、前記粒状試料の場合と同様に、ペロブスカイト型複合酸化物が触媒として模擬PMの低温燃焼を引き起こしたことがわかる。

燃焼開始温度T<sub>10</sub>を表4に示す。

表3

NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	SV
1000ppm	10%	7%	残部	20000/h

表4

	組成	燃焼開始温度(T <sub>10</sub> )
実施例1	(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> )MnO <sub>3</sub>	397°C
実施例2	(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> )FeO <sub>3</sub>	402°C
比較例1	Pt/SiO <sub>2</sub>	478°C

表4から判るように、本発明のペロブスカイト型複合酸化物触媒(実施例1、2)は、貴金属を全く含まないにもかかわらず、ハニカム状のDPFにおいてもPMの燃焼温度を顕著に低下させる作用を呈することが確認され、実用的価値が高いことがわかつた。すなわち、本発明の触媒は実用面において従来の貴金属触媒より一層の高性能および高信頼性を発揮することが期待される。

#### [高温に加熱された後の触媒効果の評価]

実施例3で得られた熱処理後(800°C 24時間の熱処理後)のペロブスカイト型複合酸化物について、前記図3の場合と同様の評価を行い、その結果を図4に示した。図4には、比較のために、熱処理をしていないPt触媒での結果(比較例1のもの)、および熱処理を行っていないペロブスカイト複合酸化物(実施例2のもの)の特性値を実施例3のものと対比して示した。

図4の結果から明らかなように、熱処理を行なった実施例3のものは、非加熱の実施例2のものに比較して、低温領域においてややカーボンからCO<sub>2</sub>への変換効率が低くなっているものの、極端な活性の低下は生じていない。さらに、熱処理を行なった実施例3のものは、熱処理を行わずに触媒評価を行った比較例1の従来のPt触媒よりも、優れた活性を維持している。すなわち、本発明に従うペロブスカイト型複合酸化物は過酷な環境下にあっても触媒活性を維持でき、従来のものに比較して低温環境下であっても、粒子状物質の燃焼を行うことができる。

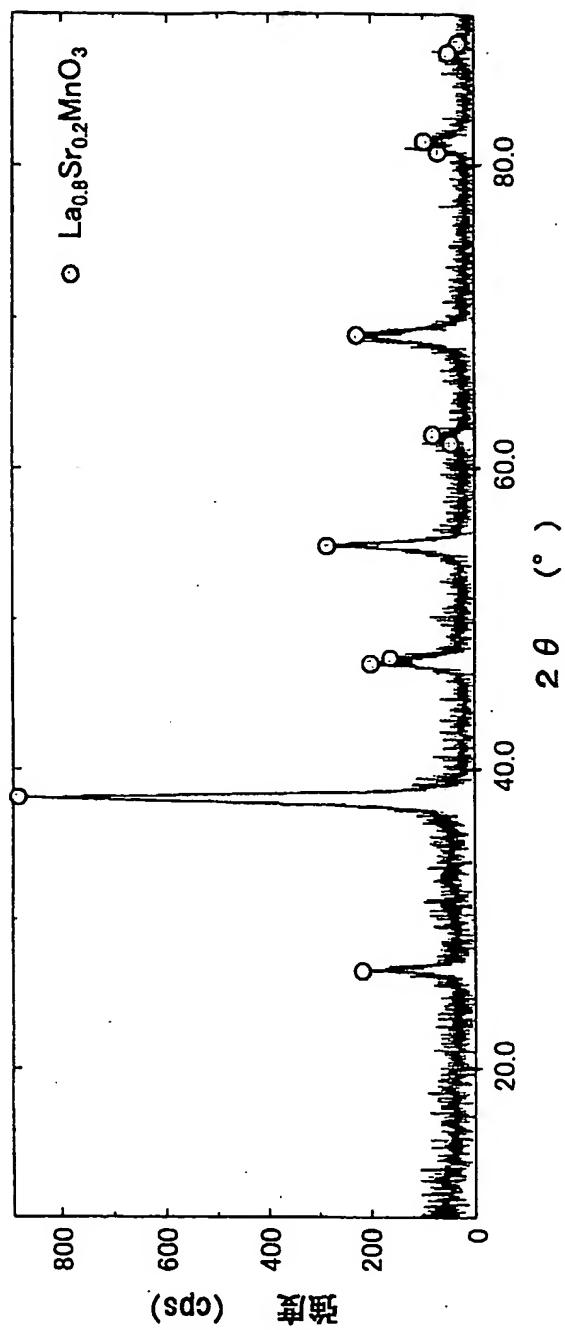
なお、実施例2と比較例2のものについて、燃焼開始温度を比較したところ、実施例2のものでは358°C、比較例2のものでは380°Cであり、ナトリウムを含むものについては、燃焼開始温度が若干高くなっていることが確認された。

## 請求の範囲

1. 200～450°Cの範囲にNO吸着領域を有するペロブスカイト型複合酸化物を用いたディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒。
2. 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、構造式 $\text{RTO}_3$ において、Rが希土類元素、Naを除くアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる1種以上であり、Tが遷移金属元素、Mg、AlおよびSiからなる群から選ばれる1種以上で、請求の範囲1に記載のディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒。
3. 前記ペロブスカイト型複合酸化物は、構造式 $\text{RTO}_3$ において、RがLa,Sr,Ba,CaおよびLiからなる群から選ばれる1種以上であり、TがMn,Fe,Co,Cu,Zn,Ga,Zr,Mo, Mg,AlおよびSiからなる群から選ばれる1種以上である請求の範囲1に記載のディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒。
4. NO含有排ガス雰囲気において、ディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質を450°C以下の温度で燃焼開始させる請求の範囲1ないし3のいずれかに記載のディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒。
5. 請求の範囲1ないし4のいずれかに記載のディーゼルエンジン排ガスの粒子状物質燃焼触媒を担持したディーゼルエンジン排ガス浄化用パーティキュレートフィルター。

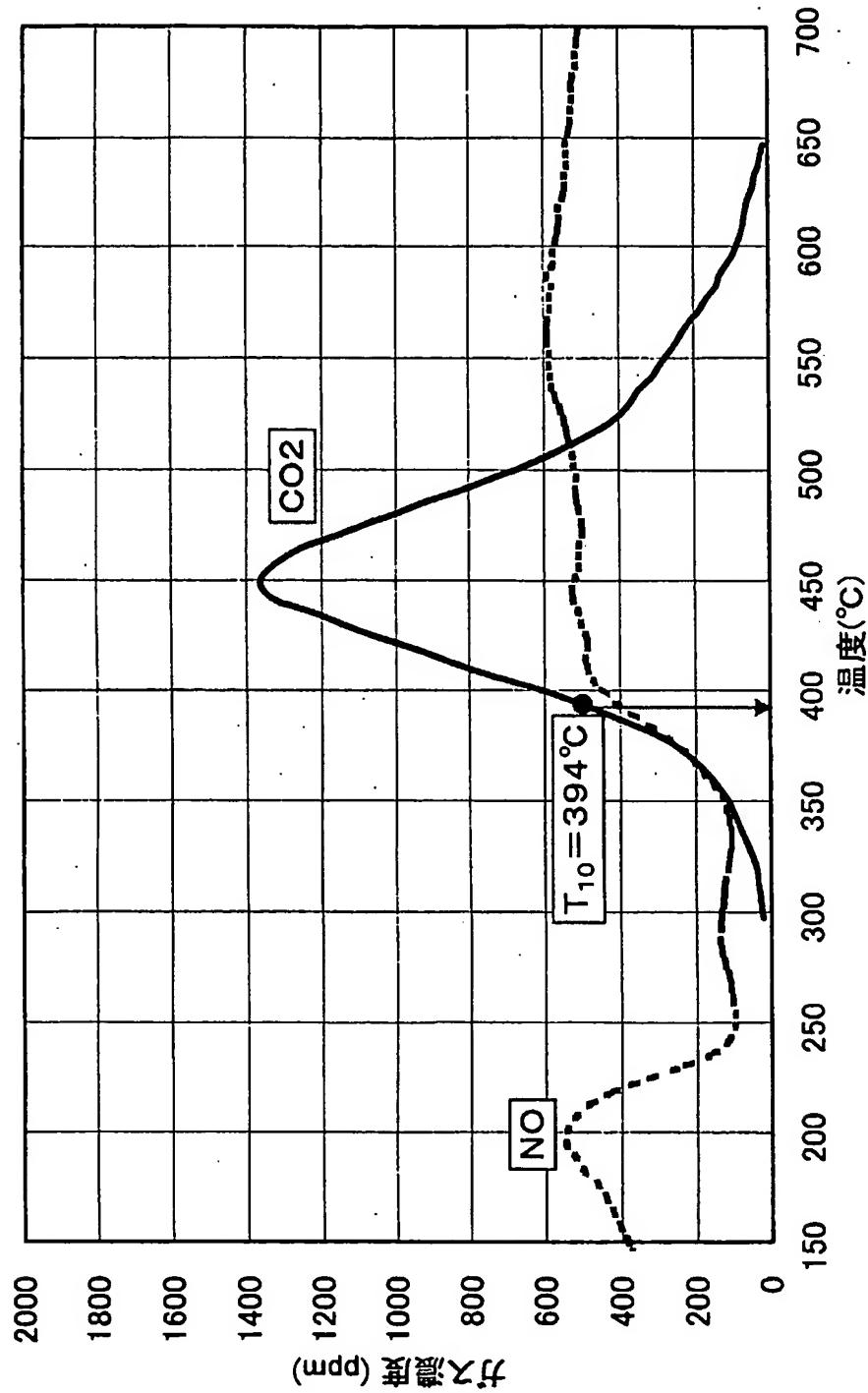
1 / 4

図 1



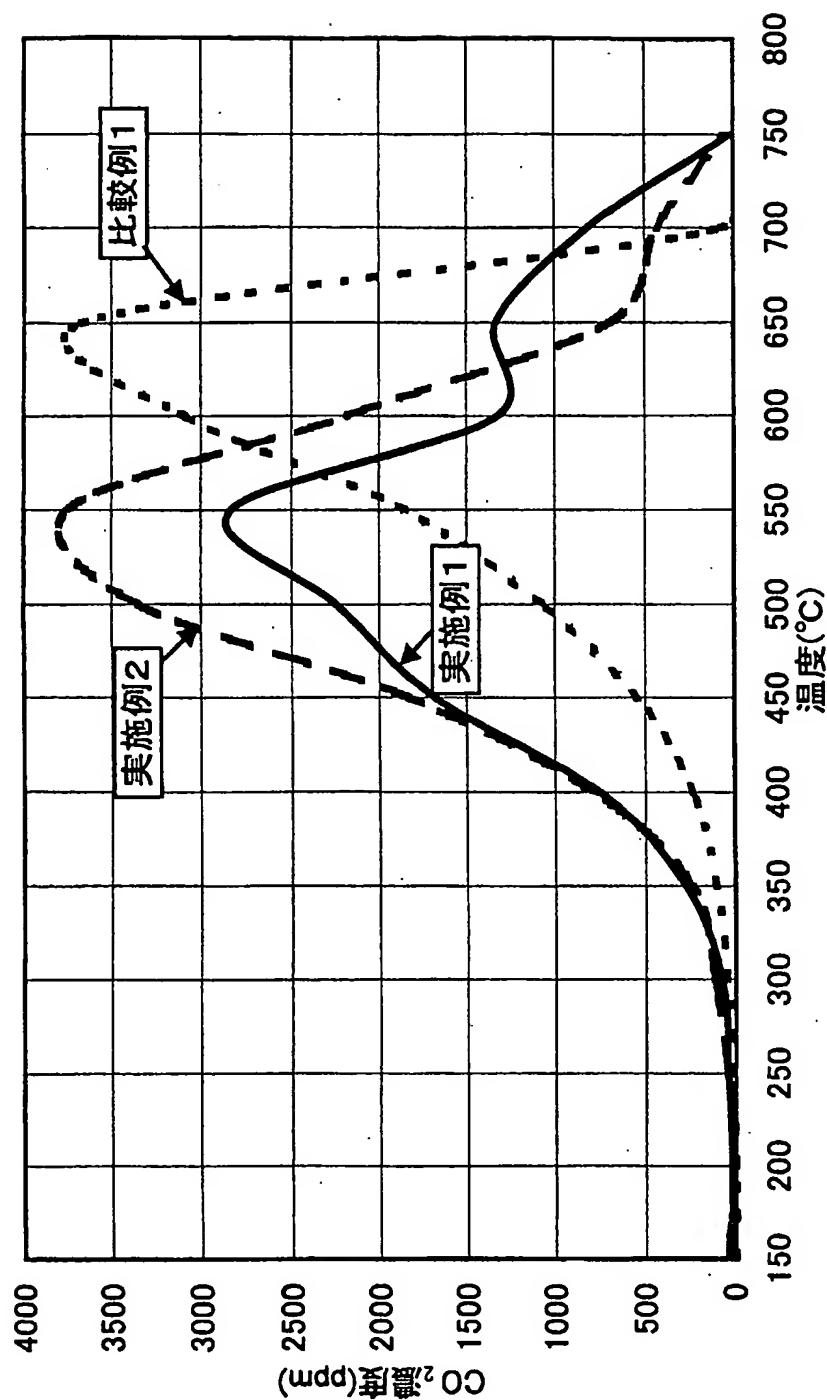
2 / 4

図 2



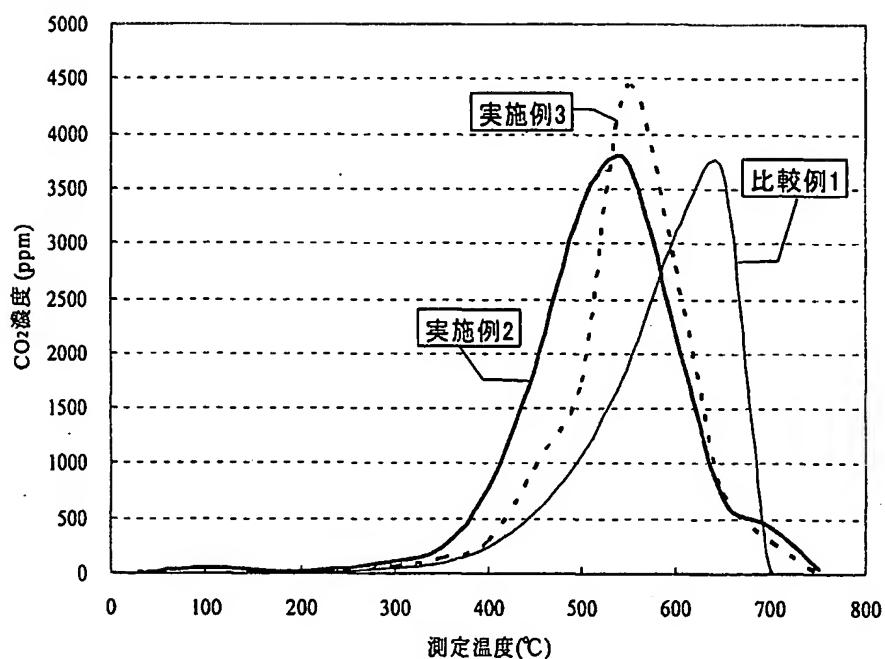
3 / 4

図 3



4 / 4

図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013987

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01J23/34(2006.01), B01D53/94(2006.01), B01J23/78(2006.01), F01N3/10  
(2006.01), B01D46/42(2006.01)*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*B01J21/00(2006.01)-B01J38/74(2006.01), B01D53/86(2006.01), B01D53/94  
(2006.01)*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-267040 A (Nippon Soken, Inc.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claim 1 (Family: none)	1-5
X	JP 5-184929 A (Riken Corp.), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims 1, 4 (Family: none)	1-5
X	JP 1-307452 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 December, 1989 (12.12.89), Claim 1 (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 2005 (18.10.05)Date of mailing of the international search report  
01 November, 2005 (01.11.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/013987

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-17911 A (Toyota Motor Corp.), 22 January, 1990 (22.01.90), Claim 1 (Family: none)	1-5